

**МАКОГОН ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ
СИДОРЕНКО СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ
ШКАРБАНЬ РУСЛАН АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 539.216. 2:661.685

**ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА І РІВЕНЬ МЕХАНІЧНИХ
НАПРУЖЕНЬ В НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКАХ Co-Sb –
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ**

Київ 2017

АНОТАЦІЇ

Визначено закономірності формування фазового складу і структури та рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), отриманих методом молекулярно-променевого осадження на підкладки SiO_2 (100 нм)/Si(001) при температурі 200°C і відпалених у вакуумі в інтервалі (200-700)°C. Встановлено, що закономірність формування фазового складу в плівках Co-Sb після осадження визначається послідовністю, що є аналогічною діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb. Показано, що при відпалах плівок при температурах вище 300°C відбувається сублімація як надлишкової сурми, так і сурми з кристалічної фази CoSb_3 , що призводить до зростання механічних напружень в 5 разів і супроводжується зменшенням розміру ОКР фази CoSb_3 , появою тріщин та подальшою деградацією плівкового матеріалу.

Ключові слова: нанорозмірна плівка, термічна обробка, скутерудит CoSb_3 , антимонід, коефіцієнт термоелектричної ефективності.

Определены закономерности формирования фазового состава и структуры и уровень механических напряжений в наноразмерных пленках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), полученных методом молекулярно-лучевого осаждения на подложки SiO_2 (100 нм)/Si(001) при температуре 200°C и отожженных в вакууме в интервале (200-700)°C. Установлено, что закономерность формирования фазового состава в пленках Co-Sb после осаждения определяется последовательностью, которая аналогична диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb. Показано, что при отжиге пленок при температурах выше 300°C происходит сублимация как избыточной сурмы, так и сурмы с кристаллической фазы CoSb_3 , что приводит к увеличению механических напряжений в ~5 раз и сопровождается уменьшением размера ОКР фазы CoSb_3 , появлением трещин и последующей деградацией пленочного материала.

Ключевые слова: наноразмерная пленка, термическая обработка, скуттерудит CoSb_3 , антимонид, коэффициент термоэлектрической эффективности.

Determination of the regularities of formation of phase composition and structure and the level of stress in nanoscale films CoSb_x (30 nm) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 atm.% Sb), grown by molecular beam deposition on the substrate SiO_2 (100 nm)/Si(001) at a temperature of 200°C and annealed under vacuum in the range (200-700)°C. It was found that the pattern of formation of phase composition in the Co-Sb films after deposition of defined sequence that is similar to the diagram of phase equilibrium for a massive state of Co-Sb system. It is shown that annealing the films at temperatures above 300°C occurs as the excess antimony sublimation and antimony a crystalline

phase CoSb_3 , which leads to increased mechanical stress ~ 5 times and is accompanied by a decrease in the size of the ROC phase CoSb_3 , occurrence of cracks and subsequent degradation of the film material.

Key words: nanoscaled film, heat treatment, skutterudite CoSb_3 , antimonide, thermoelectric efficiency factor.

ВСТУП.

Термоелектрика є одним із пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки. Сучасні традиційні матеріали, які використовуються в термоелектриці (наприклад, Bi_2Te_3 , PbTe , сплави Si-Ge) мають невеликий коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT \sim 0,6$ ($ZT = S^2 \cdot T \cdot \sigma / k$; де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, T – температура, $k = k_{el} + k_{ph}$ – загальний коефіцієнт теплопровідності, а k_{el} і k_{ph} – її електронна та фононна складові, відповідно) [1, 2].

В даний час найбільш перспективним матеріалом є антимонід кобальту - CoSb_3 (скутерудит). Один із шляхів збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT скутерудиту CoSb_3 пов'язується з використанням нанорозмірних матеріалів, таких як наноплівки. Згідно теоретичних розрахунків перехід до нанорозмірних матеріалів дозволяє підвищити ZT в декілька разів за рахунок зменшення теплопровідності k в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен [2-4].

Функціонування термоелектричних пристроїв в значній мірі залежить від стабільності фазового складу, мікроструктури і властивостей тонких плівок, осаджених на відповідні підкладки [5]. В зв'язку з цим в роботі передбачається встановлення взаємозв'язку між фазовим складом, структурою, термічною стабільністю, рівнем механічних напружень при переході до нанорозмірних термоелектричних плівок на основі CoSb_3 для підвищення їх конкурентоздатності з іншими способами генерації електроенергії.

Плівки складу CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (64,5-81 ат.% Sb) товщиною 30 нм отримували методом молекулярно-променевого осадження на підкладках монокристалічного кремнію Si (001) з шаром оксиду SiO_2 (100 нм) в умовах надвисокого вакууму – $7 \cdot 10^{-9}$ Па. Температуру підкладки витримували при 200°C . За даними Резерфордівського зворотного розсіювання визначали хімічний склад плівки Co-Sb з точністю ± 1 ат.% та її товщину з похибкою ± 1 нм. Товщину плівки додатково контролювали методом рентгенівської рефлектрометрії, а також за допомогою кварцового резонатору. Для термічної обробки плівок були використані відпали у вакуумі не нижче 10^{-3} Па в інтервалі температур $200-700^\circ\text{C}$ з тривалістю витримки від 30 с до 5 год.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.

Фазовий склад і структуру визначали рентгеноструктурним фазовим аналізом – методом Дебая-Шерера з фотографічною реєстрацією дифрагованих

рентгенівських променів, а також за допомогою зйомки на дифрактометрах ДРОН УМ-1 та Rigaku Ultima IV. Вимірювання механічних напружень в зразках були проведені за допомогою рентгенівської тензометрії – методу $\sin^2\psi$ за дифракційним рефлексом (310) фази CoSb_3 . Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) визначався за формулою Шерера.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.

Формування фазового складу в нанорозмірних плівках при осадженні на підігріту до 200°C підкладку в концентраційному інтервалі (64,5-81) ат.% Sb відбувається в послідовності, що відповідає діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb. В плівці з вмістом Sb ~ 75 ат.% під час осадження утворюється кристалічна фаза скутерудиту CoSb_3 . Збільшення або зменшення концентрації сурми призводить до утворення полікристалічних нетекстурованих фаз: Sb і CoSb_2 , відповідно.

В попередніх роботах встановлено [6], що термічна стабільність кристалічних нанорозмірних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) зберігається до $\sim 300^\circ\text{C}$. Відпал плівок з вмістом сурми зі складом близьким до скутерудиту у вакуумі вище 300°C призводять до зміни фазового складу (рис.1).

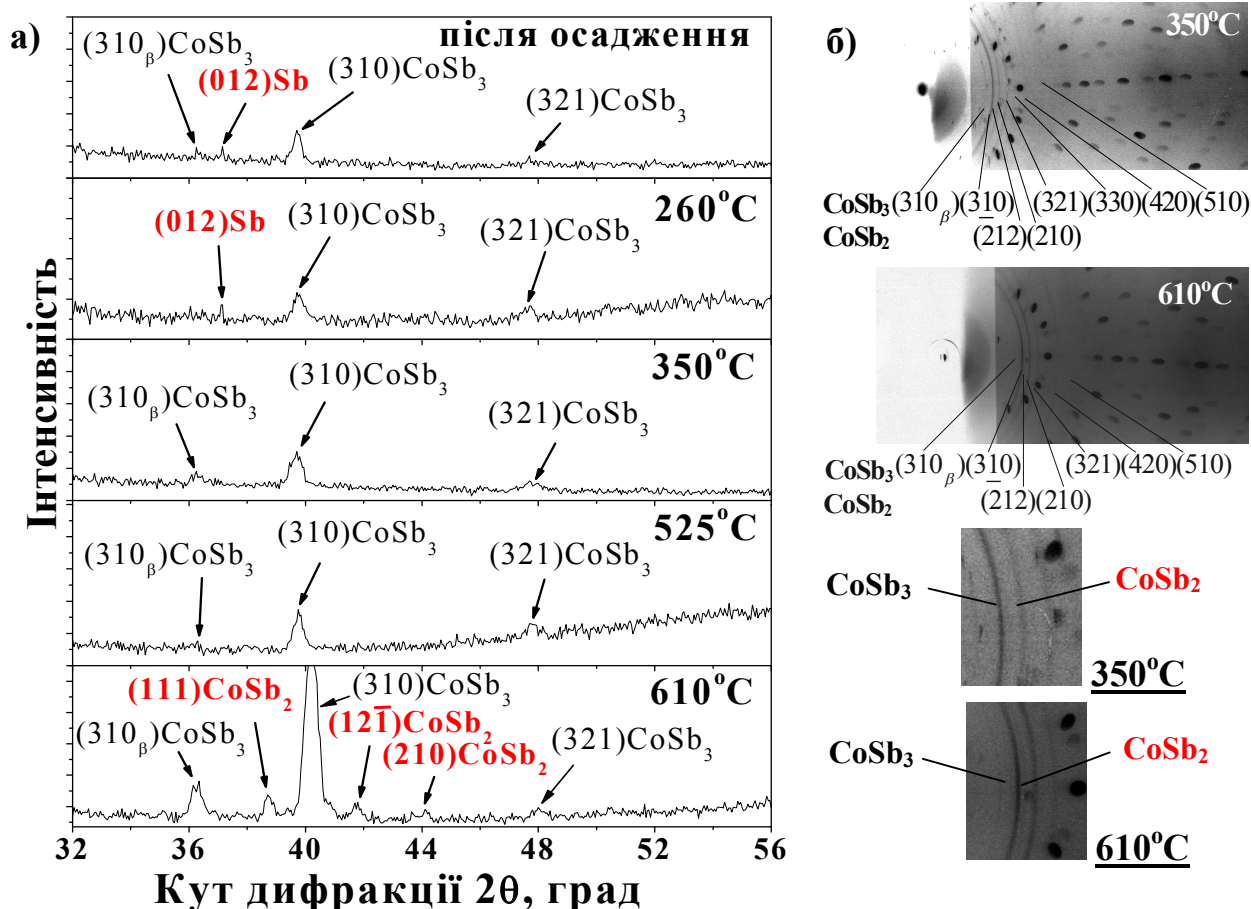


Рис. 1. – Дифрактограми зразка $\text{CoSb}_{3,3}(30 \text{ нм})$ (а) та дебаєграми зразка $\text{CoSb}_{2,9}(30 \text{ нм})$ (б) після осадження на підкладку при температурі 200°C та після відпалів в інтервалі температур 260 - 610°C протягом 30 хв.

З'являються рефлекси CoSb_2 і зростає відношення інтенсивностей рефлексів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ (при відсутності текстури), що свідчить про збільшення кількості фази CoSb_2 при одночасному зменшенні CoSb_3 . При цьому зменшується період a елементарної комірки скутерудиту (рис.2).

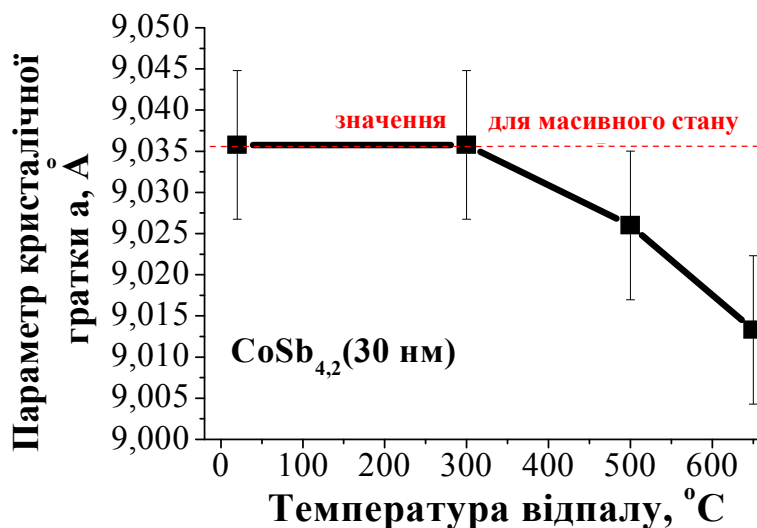


Рис. 2 – Зміна параметра a кубічної кристалічної решітки фази CoSb_3 після відпалів в інтервалі температур 300°C – 650°C з часом витримки 30 хв.

Така зміна фазового складу при відпалі у вакуумі пояснюється сублімацією надлишкової сурми і частково сурми з кристалічної решітки антимоніду CoSb_3 внаслідок перебігу фазових перетворень за наступною схемою: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$. Тобто, при відпалі кристалічних плівок спочатку сублімує надлишкова сурма, далі відбувається розрив хімічних зв'язків в решітці антимоніду CoSb_3 , одна частина звільнених атомів сурми формує антимонід CoSb_2 з меншим вмістом сурми, а інша частина сурма скупчується на границях зерен при дифузії, звідки потім сублімує.

Подібні механізми сублімації відбуваються в плівках Co-Sb і при відпалах в атмосфері азоту, про що повідомляється в роботі [7]. Аналогічні процеси в матеріалі на основі CoSb_3 в масивному стані спостерігали і автори робіт [8, 9].

Зміна фазового складу в плівках впливає на рівень напруженого стану. Механічні напруження в плівках, яки були розраховані після осадження і термічних відпалів формуються за різними механізмами. По-перше, вони утворюються в результаті неспівпадання температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівкового матеріалу на основі CoSb_3 ($\alpha=8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ ($\alpha=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9]. При охолодженні після осадження вони розтягуючі, а при нагріванні – стискаючі. По-друге, із-за зміни фазового складу при сублімації Sb в процесі ізотермічних відпалів, що призводить до зменшення

об'єму плівкового матеріалу, утворюються розтягуючі напруження необоротного характеру. Після осадження спостерігається рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу до ~ 5 ГПа (рис.3, а). Це супроводжується зменшенням розміру областей когерентного розсіювання (рис.3, б), а також призводить до появи тріщин в плівковому матеріалі.

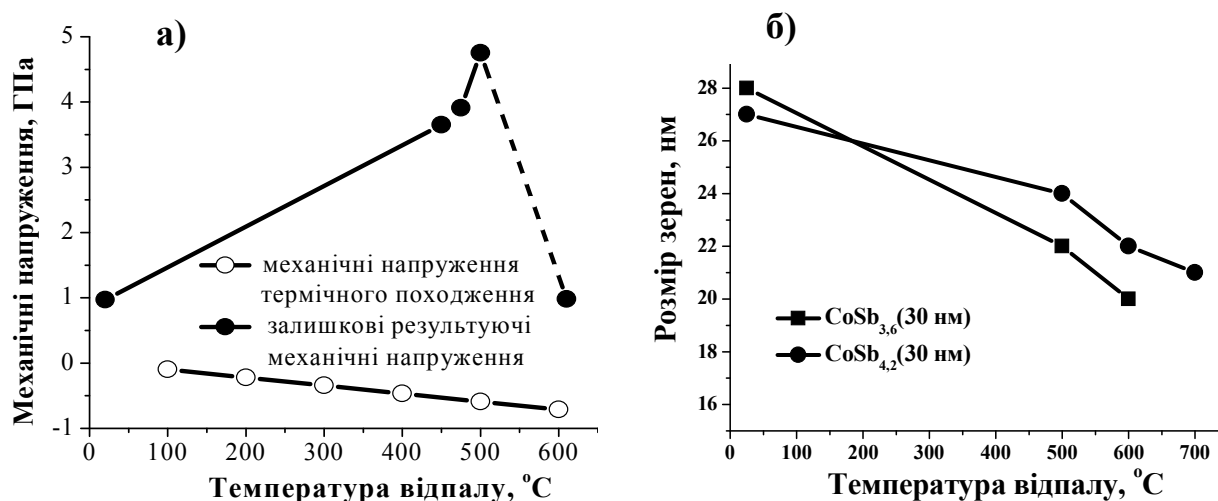


Рис. 3 – Залежності (а) механічних напружень в плівці $\text{CoSb}_{3,6}(30 \text{ нм})$ та (б) розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) фази CoSb_3 від температури відпалу у вакуумі.

ВИСНОВКИ:

Встановлено, що в нанорозмірних плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) з концентрацією Sb в інтервалі (64,5-81) ат.% при осадженні за температури підкладки 200°C відбувається формування кристалічного стану в тій же послідовності, як це передбачається діаграмою фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb.

Показано, що при підвищенні температури відпалу відбувається сублімація як надлишкової сурми, так і сурми з кристалічної фази CoSb_3 , що призводить до зміни фазового складу та зростання рівня механічних напружень в ~ 5 разів і супроводжується появою тріщин та подальшою деградацією плівкового матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. А.Ф. Иоффе Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников // М.-Л.: АН СССР. – 1950.
2. А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – С.7-10.

3. Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали // Фізика і хімія твердого тіла, т. 14, № 2. – 2013. – Р. 302-303.
4. Xiao Jing Zheng, Linli Zhu and You-He Zhou Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials // Applied Physics Letters 87, 242. – 2005. – p. 101.
5. W. Gruber, S. Chakravarty, C. Baehtz Strain Relaxation and Vacancy Creation in Thin Platinum Film // PHYSICAL REVIEW LETTERS, № 107, 265501. – 2011.
6. Ю.Н. Макогон, С.И. Сидоренко, Д. Беке, А. Чик, Р.А. Шкарбань Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36, № 12, сс. – 1621-1634.
7. Ю.М. Макогон, О.П. Павлова, С.І. Сидоренко, Г. Беддіс, Т.І. Вербицька, Д. Маркус, С.Є. Богданов, Шкарбань Р.А. Формування фазового складу та структури в нанорозмірних плівках на основі антимоніда CoSb_3 – функціональних елементах термоелектрики // Металлофиз. новейшие технологии, 2011. – т. 35, № 2. – С. 195-202.
8. Degang Zhaoa, Changwen Tiana, Yunteng Liua High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test // Journal of Alloys and Compounds, 509. – 2011 – P. 3166-3171.
9. M. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies Structural properties of thermoelectric CoSb_3 skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition // Journal of Alloys and Compounds, 624. – 2015. – P. 216-225.